Ueber

Disulfone und Trisulfone.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU

ERLANGEN

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

EMIL FROMM

aus Kolmar i. P.

WÜRZBURG.

Druck der Ferdinand Röhrl'schen Buchdruckerei.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0063

Disulfone nannten R. Otto und H. Damköhler im Gegensatz zu den Monosulfonen diejenigen organischen Verbindungen, welche das Radical »Sulfuryl« — SO_2 zweimal im Molekül enthalten.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen, über die Constitution der Sulfinsäuren[1]) fanden sie eine Synthese solcher Körper durch die Reaction sulfinsaurer Salze mit dihalogenisirten Kohlenwasserstoffen. Mit Hilfe dieser Reaction haben Otto und seine Schüler eine ganze Reihe solcher Disulfone dargestellt und beschrieben und zwar die Angehörigen der folgenden Typen:

1. Aethylendisulfonen $\begin{matrix} H_2CSO_2R' \\ H_2CSO_2R' \end{matrix}$ [2])
2. Phenylendisulfonen $C_6H_4\begin{matrix} SO_2R' \\ SO_2R' \end{matrix}$ [3])
3. Disulfonketone $OC\begin{matrix} CH_2SO_2R' \\ CH_2SO_2R' \end{matrix}$ [4])

Die Aethylendisulfone und Disulfonketone sind unbeständig gegen Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Lösung,

---

[1]) Ber. 13. 1272. [2]) J. pr. Ch. 30. 171; 30. 321; 36. 433. [3]) J. pr. Ch. 36. 433. [4]) J. pr. Ch. 36. 401.

Brom wirkt selbst unter Druck auf in Wasser befindliches oder in Benzol gelöstes Aethylendisulfon nicht ein, Chlor dagegen zersetzt schon im zerstreuten, noch mehr im directen Sonnenlicht das Disulfon ganz.

Verdünnte Kalilauge zersetzt die Aethylendisulfone in Monosulfonalkohol und sulfinsaures Salz nach folgendem Schema:

$$C_2H_4{}^{SO_2C_6H_5}_{SO_2C_6H_5} + KOH = KSO_2C_6H_5 + C_2H_4{}^{SO_2C_6H_5}_{OH}$$

Die noch nicht so genau studirten Phenylendisulfone sind gegen Kalilauge beständiger, die Disulfonketone werden durch Alkalien zersetzt.

Kaliumpermanganat oxydirt nach Otto Aethylendisulfone zu sulfonsaurem, kohlensaurem, oxalsaurem und schwefelsaurem Salz. Disulfonketone sind gegen Oxydationsmittel überhaupt unbeständig.

Bei seinen Untersuchungen über Merkaptursäuren, Cystin und Cystëin gelangte Baumann[1]) zu einer neuen Art von Disulfonen.

Nachdem durch die genannten Untersuchungen das Cystëin als α-Amidothiopropionsäure erkannt war und sich als ein Derivat der Brenztraubensäure kennzeichnen liess, war es von Interesse, diesen durch den thierischen Organismus hergestellten Körper, oder doch wenigstens seine Homologen künstlich darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde unter Anderem das Verhalten der Brenztraubensäure gegen Phenylmerkaptan studirt und hierbei erhielt Baumann die folgenden Körper:

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 18. 258.

[1]) Thiooxypropionsäure $\begin{matrix} C_6H_5S \\ HO \end{matrix} \!\!> C < \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$

und durch weitere Einwirkung von Merkaptan und durch wasserentziehende Mittel, wie trockenes Salzsäuregas:

[2]) α-Dithiopropionsäure $(C_6H_5S)_2C < \!\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$

Weitere Untersuchungen Baumanns[1]) wiesen nach, dass ebenso wie aus der Brenztraubensäure, aus allen Ketonen und Aldehyden mit Hilfe von trockenem Salzsäuregas Substitutionsproducte der allgemeinen Formel:

$$(R'S)_2 : R''$$

entstehen, welche Baumann, soweit sie Derivate von Ketonen »Merkaptole«, soweit sie es von Aldehyden waren »Merkaptale« nannte.

Diese Merkaptole und Merkaptale liefern alle bei der Oxydation — die Homologen der α-Dithiopropionsäure unter Kohlensäureabspaltung — die oben erwähnten neuen Disulfone, welche sich ihrer Constitution nach von Grund aus von den Disulfonen Otto's unterscheiden. Die ersteren enthalten die beiden Sulfonradicale an ein und demselben Kohlenstoffatome, während die Disulfone Otto's die beiden Sulfurylgruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gekettet enthalten.

Diesen verschiedenartigen Constitutionen entsprechend verhalten sich auch die zwei Arten von Disulfonen verschieden, wobei freilich die Phenylendisulfone Otto's, weil noch nicht genügend genau bekannt, nicht zum Vergleich herangezogen werden können.

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 18. 883.

Während schon verdünnte Alkalien die Aethylendisulfone Otto's in Monosulfonalkohole und sulfinsaures Salz zerlegen, auch die Disulfonketone von Alkalien zersetzt werden, wird z. B. das Aethylidendiphenylsulfon Baumanns und Escales[1]) selbst beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, auf 130° —140° nicht angegriffen.

Während einige der Disulfone Otto's durch übermangansaures Kalium verbrannt werden, sind die Disulfone Baumanns das Product einer Permanganatoxydation.

Während Brom gar nicht auf die Aethylendisulfone Otto's einwirkt, Chlor dieselben schon in der Kälte zerstört, geben die bis jetzt bekannten Disulfone Baumanns zum einen Theil leicht Halogensubstitutionsprodukte, insbesondere Bromide, zum anderen Theil werden sie in der Kälte gar nicht angegriffen.

Während die Aethylendisulfone und Sulfonketone von Wasserstoff »in statu nascendi« leicht zerstört werden, wirkt das gleiche Mittel auf die meisten der neuen Disulfone gar nicht ein.

Das verschiedene Verhalten der Disulfone Baumanns gegen Halogen entspricht deren molekularer Constitution. Dieselben wurden demnach von Baumann folgendermassen eingetheilt:

1) Disulfone der allgemeinen Formel $R''C(SO_2R')_2$

2) « « « « $\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2R')_2$

3) « « « « $H_2C(SO_2R')_2$

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2817.

Die Disulfone, welche der ersten Formel entsprechen, sind beständig gegen Säuren, Alkalien, nascirenden Wasserstoff und Halogen.

Auch die Disulfone der zweiten Formel sind noch gegen Säuren, Alkalien und Wasserstoff »in statu nascendi« beständig, tauschen jedoch ihren Methenylwasserstoff gegen Halogen aus.

Bei den Disulfonen der dritten Gruppe werden sogar zwei Wasserstoffatome mit Leichtigkeit gegen Halogen ausgetauscht.

Die so gebildeten Bromsubstitutionsproducte geben ihr Halogen an kochende Kalilauge sehr leicht ab. Andererseits liess sich erwarten, dass die Wasserstoffatome der Methenyl- und Methylen-Gruppen unter dem Einfluss der an die Gruppen geketteten zwei stark negativen Sulfongruppen, saure Eigenschaften zeigen würden, wie sie z. B. von den Wasserstoffatomen der Methylen-Gruppen im Acetessigester bekannt sind.

Diese beiden Eigenschaften der Disulfone der obigen Gruppen 2) und 3) liessen auf eine leichte Entstehung neuer und interessanter Körper schliessen und daher unternahm ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers Professor Dr. E. Baumann die nähere Untersuchung der Disulfone von den allgemeinen Formeln:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2R')_2$$

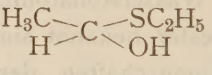
$$H_2C(SO_2R')_2$$

und ihrer Substitutionsproducte.

Methenyldisulfone $R—CH(SO_2C_2H_5)_2$

Aethylidendiäthylsulfon $H_3C—CH=(SO_2C_2H_5)_2$.

Bis jetzt ist das Aethylidendiäthylsulfon erst aus der α-Dithioäthylpropionsäure $H_3C—C(SC_2H_5)_2COOH$ von Baumann und Escales[1]) durch Oxydation dargestellt worden. Es war vorauszusehen, dass dieser Körper auch durch die Oxydation des bisher noch nicht bekannten Aethylmerkaptals des Acetaldehyds $H_3C—CH(SC_2H_5)_2$ entstehen würde. Daher wurde das genannte Merkaptal hergestellt, um als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Aethylidendiäthylsulfons zu dienen. Mischt man absoluten Acetaldehyd vom Siedepunkte 21° mit reinem Aethylmerkaptan, so lässt die dabei eintretende Erwärmung, wie bereits Joseph Bongartz erwähnte[2]), auf das Entstehen eines Additionsproductes:



schliessen. Beim Hinzufügen wasserentziehender Mittel — zweckmässig ist Chlorzink — unter guter Kühlung trübt sich die Flüssigkeit unter Wasserausscheidung. Nach einigem Stehen hat sich die wässrige Chlorzinklösung zu Boden gesetzt und das entstandene Merkaptal:

$$H_3C—CH(SC_2H_5)_2$$

kann abgehoben werden. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen mit Chlorcalcium kann das Merkaptal destillirt werden. Es siedet unter geringer Zersetzung, wobei das Merkaptal zum

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2814. [2]) Inaug.-Diss. Erlang. 1887, 9,

grössten Theile zwischen 185—187° destillirt und dann ein süsslich unangenehm riechendes, farbloses Oel darstellt, welches leichter ist als Wasser.

Das Aethylmerkaptal des Acetaldehyds lässt sich leicht mittelst Permanganat und Schwefelsäure oxydiren und man verfährt dabei folgendermassen: Das Merkaptal wird in einer geräumigen mit Stopfen versehenen Flasche mit Permanganatlösung und Schwefelsäure andauernd und stark geschüttelt. Das Oxydationsmittel wird zugleich mit der Schwefelsäure möglichst schnell zugesetzt, bis die bleibende Rothfärbung und das Verschwinden des unangenehmen Merkaptalgeruches das Ende der Reaction anzeigen. Nunmehr wird das überschüssige Permanganat mittelst schwefliger Säure zersetzt, die saure Lösung zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Beim Eindampfen kristallisirt zunächst das Disulfon aus. Der Rest des in Lösung gebliebenen Disulfons wird am zweckmässigsten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Ausser dem Aethylidendiäthylsulfon entsteht bei dieser Oxydation auch Aethylsulfosäure, welche sich in der durch Aether erschöpften Lösung als Kaliumsalz findet und als solches nach dem Eindampfen den Rückständen mit siedendem Alkohol entzogen werden kann. Eine Analyse dieses Salzes lieferte folgende Werthe:

Berechnet für $C_2H_5SO_3K$	Gefunden
C = 16,21%	16,3%
H = 3,4%	3,86%

Das aus dem Oxydationsgemisch gewonnene Disulfon erwies sich als identisch mit dem von Bau-

mann und Escales[1]) aus der α-Dithiopropionsäure gewonnenen Aethylidendiäthylsulfon. Zur völligen Reinigung aus starkem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 75°, sein Bromid, welches die genannten Forscher bereits darstellten, bei 115°. Das Aethylidendiäthylsulfon fängt bei 196° zu sieden an und ist bei 360° noch nicht völlig destillirt. Die letzten Antheile destilliren unter geringer Zersetzung.

Bei diesem Disulfon sind, wie bei allen denjenigen, welche von Aldehyden deriviren, saure Eigenschaften des Methenylwasserstoffes vorhanden, welche weiter unten Erwähnung finden werden.

Das Aethylidendiäthylsulfon ist isomer mit dem von Otto dargestellten Aethylendiäthylsulfon von Schmp. 133°—137° [2]).

Das Aethylidendiäthylsulfon ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Aether, Alcohol, Benzol und Chloroform, schwieriger in Schwefelkohlenstoff und Eisessig, am schwersten in Petroläther.

Das Aethylidendiäthylsulfonbromid

$$H_3C—CBr(SO_2C_2H_5)_2$$

entsteht wie Baumann und Escales l. c. berichteten, bei längerem Stehen von Bromwasser mit dem Disulfon. Directes Sonnenlicht fördert die Reaction in der Hälfte der Zeit, welche sie im zerstreuten Tageslichte braucht. Auch durch Erhitzen mit Brom im Rohre auf 150° entsteht das Bromid. Das Bromid ist in heissem Wasser

---

[1]) l, c, [2]) Journ, pr, Ch, 36, 433.

löslich und kristallisirt aus der erkaltenden Lösung in Büscheln. Die so umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 115° und lieferte bei einer Brombestimmung folgende Zahlen:

Berechnet für $H_3C - CBr\ (SO_2C_2H_5)_2$ Gefunden

Br = 27,3 27,26.

Das Bromid löst sich etwas schwer in Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, noch weniger in Eisessig und in Wasser, kaum in Petroläther.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Aethylidendiäthylsulfonbromid sein Brom an kochende Alkalilösungen abgibt, liess erwarten, dass sich dieser Körper zur Erlangung einer Reihe von Substitutionsproducten gut eignen würde.

Die zur Verwirklichung dieser Reactionen unternommenen Versuche führten indessen nicht zu dem erwarteten Ergebniss. Zwar wird das Brom ebenso leicht wie durch freies Alkali durch Natriumäthylat, Natriummerkaptid, Anilin, auch Neutralsalze der Alkalien abgespalten, allein auf keine Weise gelang es, einen Körper:

$$H_3C - C(OH)\ (SO_2C_2H_5)_2$$

oder Substitutionsproducte des Disulfons zu gewinnen.

Ueber das Ergebniss dieser Versuche, welche im Folgenden geschildert werden, habe ich eine kurze Mitteilung schon veröffentlicht[1]).

I. Versuch: Zwei Gramm Aethylidendiäthylsulfonbromid mit der äquivalenten Menge Natriumäthylmer-

[1]) Ber, d, d, ch, Ges, 21, 185,

kaptid in absolutem Alkohol gelöst wurden am Rückflusskühler gekocht, bis eine Vermehrung des ausgeschiedenen Bromnatriums nicht mehr zu bemerken war.

Das Reactionsproduct wurde heiss vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltrirt und schied beim Erkalten schöne Krystalle aus, welche über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 75° zeigten und bei der Analyse die folgenden für das Aethylidendiäthylsulfon stimmenden Werthe lieferten:

Berechnet für $H_3C—CH\ (SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 33,64%	33,57%
H = 6,54%	6,52%

II. Versuch: Zwei Gramm Aethylidendiäthylsulfonbromid mit der äquivalenten Menge Natriumphenylmerkaptid in absolutem Alkohol wie beim vorigen Versuch behandelt, lieferten ein klareres Resultat als der erste Versuch, insofern als in diesem Falle das Phenylmerkaptan verschwand und an dessen Stelle Phenyldisulfid auftrat. Aus der alkoholischen von Bromnatrium abfiltrirten Lösung fiel beim Verdünnen mit Wasser ein kristalliner Körper, der aus Alcohol umkristallisirt den Schmelzpunkt 60° zeigte, auch durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, mit der er eine violette Färbung ergab, als Phenyldisulfid erkannt wurde. Aus dem wässrigen Filtrate vom Phenyldisulfid liess sich mit Aether ein Körper ausschütteln, der bei 75° schmolz und sich so als Aethylidendiäthylsulfon zu erkennen gab. Zum Ueberfluss wurde eine Analyse aus-

---

[1] Ber. d. d. ch. Ges. 21. 185.

geführt, welche die vom Aethylidendiäthylsulfon erforderten Werthe lieferte:

Berechnet für $H_3C - CH\ (SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 33,64%	32,9%
H = 6,54%	6,7%

III. Versuch: Eine geringe Menge des Aethylidendiäthylsulfonbromids wurde mit käuflichem Anilin bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Zu dem Reactionsproducte gesetztes Wasser färbte sich schön roth durch die Oxydationsproducte des Anilins, ein Beweis, dass auch in diesem Falle eine Oxydation stattgefunden hatte. Die Rothfärbung verschwand beim Zusatz von Schwefelsäure und stellte sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ein.

IV. Versuch: Um eine Oxydation unmöglich zu machen, wurde endlich das Aethylidendiäthylsulfonbromid mit wässriger chlor- und schwefelsäure-freier Natronlauge erhitzt. Doch auch in diesem Falle bildete sich wieder Aethylidendiäthylsulfon zurück. Dasselbe wurde durch seinen Schmelzpunkt 75°, wie auch durch die Analyse identificirt:

Berechnet für $H_3C - CH(SO_2C_2H_5)$:	Gefunden:
C = 33,64%	33,5%
H = 6,54%	6,5%

Da auch in diesem Falle durch die Bildung eines Reductionsproductes, d. i. das Disulfon, eine Oxydation eingetreten sein musste, wurde die wässrige Lösung auf das Product einer solchen untersucht. Dabei zeigte sich in der That, dass Schwefelsäure gebildet war. Es

wird also ein Theil der Substanz durch die Oxydation völlig zerlegt. Quantitative Bestimmungen der gebildeten Schwefelsäure ergaben, dass die Menge derselben nicht ganz unabhängig ist von der Concentration der Lösungen und von der Dauer der Einwirkung, immerhin wurde regelmässig etwa ein Viertel des angewandten Bromides zu Schwefelsäure zersetzt (von 23,05% — 26,32%). Eine gleichzeitig vorgenommene Bestimmung des regenerirten Disulfons ergab in einem Falle 62,3% der angewandten Menge. Hieraus geht ohne Weiteres hervor, dass die Schwefelsäure zwar das letzte aber nicht das einzige Product der Oxydation ist, vielmehr auch gleichzeitig Sulfosäuren gebildet sein mussten. Aus diesem Grunde lässt sich auch eine Gleichung für die Reaction zwischen Natronlauge und Diäthylsulfonbromid nicht wohl aufstellen.

Ausser den genannten Experimenten wurde noch versucht mit Ammoniak, mit Natriumacetat und mit Kaliumrhodanid auf das Bromid einzuwirken, in allen Fällen war jedoch das freie — d. i. nicht bromirte — Disulfon neben den verschiedenen Oxydationsproducten das Resultat.

Im Uebrigen ist das Bromid ausserordentlich beständig; so löst es sich in concentrirter Schwefelsäure und lässt sich aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert niederschlagen, lässt sich sogar in schwefelsaurer Lösung bis zum Sieden der concentrirten Säure erhitzen, wobei schweflige Säure gebildet wird und geringe Verkohlung eintritt. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz das Disulfonbromid zum allergrössten Theile wiedergewonnen.

Das Aethylidendiäthylsulfonchlorid

$H_3C—CCl(SO_2C_2H_5)_2$

erhielt ich bei einem Versuche, der ein ganz anderes Endproduct zum Ziele hatte. In der Erwartung aus Aethylidendiäthylsulfon ein Trisulfon zu gewinnen, wurde versucht, Benzolsulfonchlorid auf das Aethylidendiäthylsulfon bei Gegenwart einer dem Chlorid äquivalenten Menge von Natriumäthylat einwirken zu lassen. Die in Aussicht genommene Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$H_3C—CH(SO_2C_2H_5)_2 + ClSO_2C_6H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= NaCl + C_2H_5OH + H_3C—C\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$$

führte aber in Wirklichkeit zur Bildung ganz anderer Körper.

Das Disulfon wurde mit den berechneten Mengen von Natriumalkoholat und Sulfochlorid etwa eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, dann das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen. Die hierbei entstehende ölige Ausscheidung erstarrte über Nacht zu schönen Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösten, beim Erkalten auskristallisirten und den Schmelzpunkt 102°—103° zeigten. Die Substanz enthielt Chlor und die Analyse zeigte, dass dieser Körper nichts anderes als das Chlorid des Aethylidendiäthylsulfons ist.

Berechnet für $H_3CCCl(SO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden:		
$H_{13} = 13$	5,2%	5,5%	5,14%	
$C_6 = 72$	28,9%	28,9%	29,2%	
$Cl = 35,5$	14,3%			14,4%
$S_2 = 64$	25,8%	25,1%		25,8%
$O_4 = 64$	25,8%			
248,5	100,0			

Die Reaction ist also wider Vermuthen im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

$$H_3C - CH(SO_2C_2H_5)_2 + ClSO_2C_6H_5 + NaOC_2H_5$$
$$= H_3C - CCl(SO_2C_2H_5)_2 + NaSO_2C_6H_5 + C_2H_5OH$$

Die Anwesenheit von Sulfinsäure im Reactionsproduct wurde auf zwei Methoden nachgewiesen. Ein Theil der von dem gebildeten Chlorid abfiltrirten wässrigen Lösung wurde mit Zinn und Salzsäure versetzt und gab als Reductionsprodukt der Sulfinsäure Phenylmercaptan, das sich durch den characteristisehen Geruch, wie durch die Färbung von mit Bleinitrat getränktem Papier erkennen liess. In einem anderen Theile wurde die Sulfinsäure mittelst der von Escales beschriebenen Phenylhydrazinreaction nachgewiesen[1]). Zu diesem Zwecke ward die Lösung mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in Salzsäure versetzt und erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein kristalliner Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Benzoldisulfoxyd und einem Sulfazid aus, welches die Anwesenheit von Sulfinsäure in der Lösung beweist.

Die Bildung der Sulfinsäure bei der oben beschriebenen Reaction zwischen Benzolsulfochlorid und dem Aethylidendiäthylsulfon ist nur dann erklärlich, wenn man, wie Otto in seinen früheren Arbeiten es thut[2]), annimmt, dass die Constitution der Sulfinsäure $C_6H_5S\begin{cases}O\\O\\H\end{cases}$ ist, d. h. dass in den Sulfinsäuren der Schwefel sechswerthig ist, wie in den Sulfonen, und

[1]/ Ber. d. d, ch, Ges: 18, 893, [2]/ Ber, d, d, ch, Ges: 13, 257.

dass sie keine Hydroxylgruppe enthalten, sondern, dass in ihnen der Wasserstoff direct an Schwefel gebunden ist.[1])

Das Aethylidendiäthylsulfonchlorid konnte übrigens nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Disulfon im Rohre, auch nicht durch Einleiten von Chlorgas in geschmolzenes Disulfon dargestellt werden. Erst als eine wässrige Lösung des Disulfons mit Chlor stets gesättigt gehalten etwa 14 Tage möglichst dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wurde, wurde eine gute Ausbeute des Aethylidendiäthylsulfonchlorides erhalten.

Das Aethylidendiäthylsulfonjodid

$$H_3C-CJ(SO_2C_2H_5)_2$$

entsteht direct aus Jod und Disulfon unter Austritt von Jodwasserstoffsäure. Aethylidendiäthylsulfon wird mit überschüssigem Jod im Reagenzglas zum Sieden des Gemenges erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsgemenge mit kalter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Jods und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand löst sich in siedendem Wasser und kristallisirt beim Erhalten in Nadeln, die bei 128—129° schmelzen; höher erhitzt Joddämpfe entwickeln. Eine Analyse lieferte folgende Werthe, die

[1]) Durch neuere Untersuchungen (Ber. 18. 2493 und 20. 3337) ist Otto allerdings zu der Ansicht gelangt, dass die Sulfinsäuren Hydroxylderivate seien und vierwerthigen Schwefel enthalten. Die Beweisführung Otto's stützt sich auf die Bildung von leicht spaltbaren Sulfinsäurerestern, welche isomer seien mit den nicht verseifbaren Disulfonen nnd auf die Bildung eines Anhydrids der Sulfinsäure. Die Bildung eines Sulfinsäureanhydrids ist allerdings nur denkbar, wenn die Sulfinsäure eine Hydroxylgruppe enthält, allein die dicsbezüglichen Untersuchungen Otto's sind noch nicht ausführlich veröffentlicht und aus diesem Grunde glaube ich von einer Diskussion dieser Frage hier absehen zu dürfen.

auf das oben genannte Jodid ziemlich gut stimmen, wenn man berücksichtigt, dass die Jodbestimmung im Rohre in organischen Verbindungen leicht etwas Jod zu wenig finden lässt.

Berechnet für $H_3C-CJ(SO_2C_2H_5)$:	Gefunden:
S = 18,9%	18,99%
J = 37,2%	36,3%

Synthesen mit den Methenyldisulfonen.

Körper, welche zwei Sulfonradicale mit einer Methenyl- oder Methylengruppe verbunden enthalten, können nach bekannten Analogieen saure Eigenschaften zeigen, indem der Methenyl- oder Methylen-Wasserstoff unter dem Einflusse der beiden stark negativen Sulfuryl-gruppen leicht beweglich und ersetzbar wird.

Diese sauren Eigenschaften zeigen sich in der That und zwar zunächst dadurch, dass die Disulfone die den Typen

$$\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$$

und $H_2C(SO_2C_2H_5)_2$

entsprechen in absolut alhohol- und wasserfreiem Benzol gelöst mit Natrium Wasserstoff entwickeln.

Die so entstehenden Salze sind indessen nicht gut isolirbar, so dass es gerathen erschien, die beabsichtigten Substitutionen auf einem anderen Wege zu versuchen.

Dieser andere Weg fand sich auch in dem Verhalten der Disulfone gegen Alkalilaugen. Alle hierhergehörigen Disulfone sind in Alkalien leichter löslich

als in Wasser und werden aus diesen Lösungen durch Säuren, schon Kohlensäure, niedergeschlagen. Diese Löslichkeitsverhältnisse werden bei schwer in Wasser löslichen Disulfonen am leichtesten sichtbar.

Eine solche alkalische Lösung eines Disulfons reagirt nun wie die Lösung einer Alkaliverbindung des Disulfons

z. B. $H_3C - \underset{\displaystyle Na}{\overset{\displaystyle |}{C}}(SO_2C_2H_5)_2$

und es ist daher möglich auf diese Weise Alkyle in die Sulfonradicale einzuführen. Aus dem Aethylidendiäthylsulfon wurden zwei Substitutionsproducte gewonnen.

Das Diäthylsulfondimethylmethan

$(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$

entsteht beim Kochen einer stark alkalischen wässrigen Lösung des Diäthylsulfons mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Aus der erkaltenden Lösung kristallisirt der in der Ueberschrift genannte Körper, der sich mit dem von Baumann aus dem Aethylmerkaptol des Acetons gewonnenen Produkte[1]) identisch erwies. Der Schmelzpunct dieses Körpers der unter dem Namen »Sulfonal« von Kast als neues Schlafmittel in die Therapie eingeführt ist[2]), lag nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol bei 125—126° [3]). Das auf diesem Wege gewonnene Sulfonal gab bei der Analyse die für diesen Körper berechneten Werthe:

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2808. [2]) Berl. klin. Wochenschrift 1888. Nr. 16. [3]) Baumann hat den von ihm früher angegebenen Schmelzpunkt von 130°-131° später auf 125°-126° corrigirt. Pharmaceut. Ztg. 1888 Nr. 46.

Berechnet für $(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden:	
$C_7 = 84$	36,8%	36,53%	36,86%
$H_{16} = 16$	7,0%	6,31%	7,17%
$S_2 = 64$	28,1%	27,6%	28,3%
$O_4 = 64$	28,1%		
228	100,0%		

Die durch Methylirung des Aethylidendiäthylsulfons gewonnene Substanz ist gleich der von Baumann aus dem Merkaptol dargestellten unzersetzt flüchtig und in Brom löslich; aus dieser Lösung in Brom kristallisirt beim Verdunsten unverändertes Sulfonal aus. Von Brom wird die Substanz unter 150° im Rohre nicht angegriffen. Ueber diese Temperatur erhitzt zersetzt sie sich unter Ausscheidung kohliger Massen. Schmelzendes Jod übt keine Einwirkung auf das Sulfonal.

Die Methylirung des Aethylidendiäthylsulfons findet auch in alkoholischer Lösung statt, lässt sich ebenso durch die Einwirkung von Natriummetall und Jodmethyl auf in Benzol gelöstes Aethylidendiäthylsulfon durchführen.

Das Diäthylsulfonäthylmethylmethan

$$\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$$

versuchte ich gleichfalls aus Aethylidendiäthylsulfon zu gewinnen. Indessen bietet die Aethylirung dieses Körpers weit grössere Schwierigkeiten als dessen Methylirung. Mehrstündiges Erhitzen des Aethylidendiäthylsulfons mit Jodäthyl und Natrium in Benzollösung ergab die gewünschte Substanz nicht. Etwas bessere Resultate lieferte der Versuch, Aethylidendiäthylsulfon

mit überschüssigem Jodäthyl und Natriumalkoholat in berechneter Menge zu behandeln. Nach etwa zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler war das Reactionsproduct nicht mehr alkalisch. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Aether mehrmals geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und verdunstet. Der Rückstand bildete ein gelbliches Oel, das nach dem Erkalten erstarrte, sobald es mit einem Glasstabe berührt wurde. Dieses Reactionsproduct schmolz zwischen 74^0 und 76^0, war also durch diese Eigenschaft von dem Ausgangsmaterial kaum verschieden.

Beim Umkristallisiren aus Alkohol erwies sich das zuerst Auskristallisirende als unverändertes Aethylidendiäthylsulfon.

Berechnet für $H_3C—CH(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 33,64	33,88
H = 6,54	6,67
S = 29,91	30,22

Bei den später auskristallisirenden Theilen änderte sich die Kristallform, indem statt der länglichen rechteckigen und dünntafeligen Kristalle des Aethylidendiäthylsulfons mehr kurze, dicke, quadratische Kristalle auftraten. Nunmehr stieg auch der Kohlenstoffgehalt merklich, wie dies bei stattgehabter Aethylirung der Fall sein musste, indessen wurde ein ganz reines Product nicht erreicht; denn es gelang nicht durch Umkristallisiren die beiden Disulfone vollständig von einander zu trennen.

Berechnet für $\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$: Gefunden für

		den mittleren:	den letzten Antheil:
H =	7,3%	6,3%	7,0%
C =	39,7%	34,32%	38,2%

Die zuletzt auskristallisirenden Antheile zeigten den Schmelzpunkt 76°.

Um mich zu vergewissern, ob das in Alcohol am leichtesten lösliche Product wirklich das Diäthylsulfonäthymethylmethan sei, stellte ich diesen bisher unbekannten Körper auf einem anderen Wege dar und zwar aus dem

Aethylmerkaptol des Aethylmethylketons

$$\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C(SC_2H_5)_2$$

welches bei der Vereinigung von Aethylmerkaptan und Aethylmethylketon unter dem Einfluss von Chlorzink entsteht. Die Reaction verläuft etwas langsamer als die Bildung der Merkaptale. Das Merkaptol stellt gereinigt und getrocknet, wie das oben beschriebene Merkaptal eine übel riechende ölige Flüssigkeit dar, welche auf dem Wasser schwimmt und ungefärbt ist. Ein bestimmter Siedepunct war bei dieser Substanz nicht zu beobachten. Bei der Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure nach der oben für das Aethylmerkaptal des Acetaldehyds beschriebenen Methode lieferte das Merkaptol:

Das Diäthylsulfonäthylmethylmethan,

welches in seinem Schmelzpunkt 76°, wie auch in seiner Kristallform — quadratisch erscheinende Tafeln — dem oben beschriebenen äthylirten Aethylidendiäthylsulfon glich.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Berechnet für $\begin{matrix}H_5C_2\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!\!C(SO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden:	
$H_{18} = 18$	7,4%	7,48%	7,4%
$C_8 = 96$	39,7%	38,92%	39,52%
$S_2 = 64$	26,45%	26,39%	
$O_4 = 64$	26,45%		
242	100,0%		

Mit Natriumalkoholat eine Stunde in alkoholischer Lösung erhitzt veränderte sich dieses Disulfon nicht und liess sich quantitativ wiedergewinnen, ebensowenig wird es von nascirendem Wasserstoff angegriffen.

Das Aethylmerkaptal des Propionaldehyds

$H_3C—H_2C—HC(SC_2H_5)_2$

entsteht aus einem Molekül Propionaldehyd und zwei Molekülen Aethylmerkaptan unter Wasseraustritt bei Einwirkung von trockener Salzsäure oder Chlorzink. Gereinigt und getrocknet wie das vorherbeschriebene Merkaptal stellt es ein farbloses, übel riechendes Oel dar, welches auf dem Wasser schwimmt und ohne grössere Zersetzung siedet. Der grösste Theil dieses Merkaptales lässt sich zwischen 196° und 200° überdestilliren. Bei der Oxydation mittelst Permanganat und Schwefelsäure liefert es

Das Propylidendiäthylsulfon

$H_3C—H_2C—HC(SO_2C_2H_5)_2$.

Es war von Interesse zu konstatiren, ob auch bei dieser Oxydation eine Sulfosäure abgespalten wurde und ob bei dieser Spaltung die Sulfosäure aus dem

ursprünglichen Merkaptanreste entstand, oder ob vielmehr sich eine Propylidendisulfosäure bildete. Die Sulfosäure, welche aus den Rückständen von der Gewinnung des Propylidendiäthylsulfons als Natriumsalz gewonnen wurde, glich schon im Aussehen der Aethylsulfosäure, wurde auch durch die Analyse als solche identificirt:

Berechnet für:	Berechnet für:	Gefunden:
$H_3C—H_2—HC(SO_3Na)_2$	$C_2H_5SO_3Na$	
Na = 18,55%	17,4%	17,02%

Hierdurch ist festgestellt, dass bei der Oxydation der Merkaptale der Fettreihe immer der dem Merkaptan entsprechende Rest abgespalten wird.

Das Propylidendiäthylsulfon ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich und stellt aus letzteren Mittel in der Wärme kristallisirend schön seidenglänzende Nadeln dar. In der Kälte kristallisirt es aus Alkohol in glasglänzenden ansehnlichen Kristallen. Beiderlei Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 77°-78°.

Eine Analyse des Propylidendiäthylsulfons lieferte die folgenden Resultate:

Berechnet für $H_3C—H_2C—HC(SO_2C_2H_5)_2$:		Gefunden:
H_{16} = 16	7,0%	7,1%
C_7 = 84	36,8%	36,62%
S_2 = 64	28,1%	28,2%
O_4 = 64	28,1%	
228	100,0%	

Das Propylidendiäthylsulfon ist isomer mit dem Sulfonal, von welchem es sich durch seinen Schmelz-

punkt, seine Kristallform, seine Entstehungsweise und seine Reactionen unterscheidet. Von den letzteren wurde diejenige ausgeführt, die zur Entstehung des oben beschriebenen Diäthylsulfonäthylmethylmethan $\begin{matrix}H_5C_2\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$ führte. Mehrstündiges Kochen von Propylidendiäthylsulfon mit Jodmethyl und Natronlauge lieferte eine gute Ausbeute des methylirten Productes, welches sich durch seinen Schmelzpunct 76° kaum vom Ausgangsmaterial unterscheidet, analysirt aber weit höhere Werthe liefert als das Propylidendiäthylsulfon

Berechnet für $\begin{matrix}H_5C_2\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
H = 7,4%	7,9%
C = 39,7	39,0%

Das Aethylmerkaptal des Isobutylaldehyds

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!HC—HC(SC_2H_5)_2$$

wird wie die anderen Merkaptale gewonnen und gereinigt und stellt sodann eine farblose, übel riechende, ölige Flüssigkeit dar, welche leichter ist als Wasser und ohne grössere Zersetzung bei 200—210° destillirt.

Mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt liefert es

Das Isobutylidendiäthylsulfon

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>\!HC—HC(SO_2C_2H_5)_2$$

welches, weil fast unlöslich in kaltem Wasser, sich während der Oxydation in Nadeln, die auf die Oxydirflüssigkeit schwimmen, zeigt. Da es in heissem Wasser

immerhin genügend löslich ist, kann es wie die übrigen Disulfone aus dem Oxydationsgemisch gewonnen und gereinigt werden. Aus Alcohol unkristallisirt wurde es in seidenglänzenden, zerbrechlichen Nadeln von Schmelzpunkt 94° erhalten. Eine Analyse lieferte die für das Isobutylidendiäthylsulfon erforderten Werthe:

Berechnet für $(H_3C)_2{=}HC{-}HC(SOC_2H_5)_2$:	Gefunden:
H = 7,3%	7,32%
C = 39,7%	39,45%

Das Isobutylidendiäthylsulfon ist isomer mit dem Diäthylsulfonäthylmethylmethan von Schmp. 76° und mit dem Aethylendipropylsulfon $C_2H_4(SO_2C_3H_7)_2$ Ottos[1]) von Schmp. 155°. Von beiden Körpern unterscheidet es sich sowohl durch seine Entstehungsweise, als auch durch seinen Schmelzpunkt. Die mit dem Aethylidendisulfon und dem Propylidendisulfon durchgeführten Substitutionen glücken beim Isobutylidendiäthylsulfon nicht. Eine Methylirung wurde versucht und das Experiment geleitet wie beim Propylidendiäthylsulfon, kam aber nicht zu Stande.

Brom in Chloroform gelöst wirkte auf das Isobutylidendiäthylsulfon nach mehrtägigem Stehen in der Sonne zwar ein, aber aus der Lösung entwichen ausser reichlichen Mengen von Bromwasserstoff scharf riechende wahrscheinlich bromhaltige Gase und nach dem Verjagen des überschüssigen Broms und des Chloroforms blieben nur wenige ölige Tropfen, aber keine Spur einer kristallinen Substanz zurück.

---

[1]) Journ. pr. Ch. 36. 433.

Das Aethylmerkaptal des Benzaldehyds
$C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$

wird, wie die anderen Merkaptale aus Aldehyd und Merkaptan gewonnen und stellt getrocknet eine farblose unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit dar, welche auf dem Wasser schwimmt. Versucht man es zu destilliren, so zersetzt es sich anscheinend sofort, indem das Oel eine schöne Eosin-rothe Färbung annimmt und so zwischen 250°-255° destillirt unter Zurücklassung eines kristallinisch erstarrenden Rückstandes.

Die Oxydation des undestillirten Merkaptales verläuft langsamer, als die Oxydationen der Merkaptale der Fettreihe und liefert das

Benzylidendiäthylsulfon
$C_6H_5—CH—(SO_2C_2H_5)_2$,

welches in heissem Wasser löslich, in kaltem unlöslich, aus diesem Mittel unkristallisirt kurze Nadeln vom Schmelzpunkte 133°—134° darstellt. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Berechnet für $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$:			Gefunden:	
H_{16} =	16	5,8%	5,9%	5,85%
C_{11} =	132	47,8%	47,78%	47,75%
S_2 =	64	23,2%	23,34%	
O_4 =	64	23,2%		
	276	100,0%		

Das Benzylidendiäthylsulfon musste, weil es ausser den beiden stark negativen Sulfongruppen noch eine schwach negative Gruppe, nämlich die Phenylgruppe, am Methenylradical gebunden enthält, noch deutlichere

saure Eigenschaften zeigen als die vorher beschriebenen aus den Merkaptalen der Fettreihe entstehenden Disulfone.

Diese sauren Eigenschaften documentirten sich dadurch, dass das Benzylidendisulfon, obwohl im kalten Wasser fast unlöslich, schon in der Kälte auf Zusatz von Alkalien gelöst wurde. Doch ist es nicht im Stande aus Alkalicarbonaten, selbst beim Kochen, Kohlensäure auszutreiben. Aus den Lösungen in Alkalien wird es schon durch Einleiten von Kohlensäure gefüllt.

Das Diäthylsulfonphenylmethylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!(SO_2C_2H_5)_2$$

ist bisher aus Acetophenon und Merkaptan noch nicht erhalten worden. Sein nächst niederes Homologes, das Dimethylsulfonphenylmethylmethan $\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2CH_3)_2$ Schmp. 133—134° erhielt Joseph Bongartz durch Oxydation des Merkaptoles[1]).

Benzylidendiäthylsulfon mit Jodmethyl und Natriumalkoholat etwa eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt liefertc leicht das oben genannte Diäthylsulfon. Aus heissem Wasser umkristallisirt bildet es Nadeln vom Schmelzpunkte 100°—101°, welche in kaltem Wasser unlöslich sind und bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

Berechnet für $\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$:			Gefunden:	
H_{18} =	18	6,2%	6,3	6,4
C_{12} =	144	49,6%	48,2	49,3
S_2 =	64	22,1%	22,4	
O_4 =	64	22,1%		
	290	100,0%		

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1887.

Methylendisulfone $H_2C(SO_2R')_2$.

Das Aethylmerkaptal des Formaldehyds $H_2C(SO_2H_5)_2$

entsteht beim Zusammenbringen alcoholischer Lösungen von Methylenchlorid oder Methylenjodid mit Natriumäthylmerkaptid. Durch Erhitzen am Rückflusskühler wird die Reaction beendigt und dann in das Reactionsproduct Wasserdampf geleitet. Ausser dem Alcohol destillirt ein Gemenge von Oelen über, welches durch viel Wasser aus den schwach alcoholischen Destillat gefällt wird. Im Scheidetrichter vom grössten Theile des Wassers getrennt und über Chlorcalcium getrocknet wird das Oel der Destillation unterworfen. Hierbei geht neben geringen Mengen überschüssigen Merkaptans und anhaftenden Alcohols, sowie etwas grösseren Quantitäten von Aethyldisulfid, der grösste Theil des Oeles zwischen 178°—181° über. Dieser Theil wurde analysirt und gab folgende für das Merkaptal erforderte Werthe

Berechnet für $H_2C(SC_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 44,1%	44,8%
H = 8,8%	8,5%

Das Merkaptal entsteht auch in der Kälte bei mehrtägigem Stehen wässriger Merkaptidlösung mit Methylenchlorid, wobei das anfangs am Boden des Gefässes liegende Oel allmählig in der wässrigen Lösung in die Höhe steigt. Indessen geht die Reaction in der Kälte niemals ganz zu Ende und enthält das oben schwimmende Oel nach zehntägigem Stehen weit

mehr Aethyldisulfid als Merkaptal. Das Aethylmerkaptal des Formaldehyds ist ungefärbt.

Die Oxydation dieses Merkaptales mit Permanganat und Schwefelsäure, bei welcher man verfährt wie bei der Oxydation der anderen Aethylmerkaptale liefert

das Diäthylsulfonmethan

$H_2C(SO_2C_2H_5)_2$

neben Aethylsulfosäure. Das aus dem Aethylmerkaptal des Formaldehyds gewonnene Disulfon erwies sich mit demjenigen Disulfon, das Baumann bei der Oxydation des Trithioameisensäurenesters erhalten hatte, identisch[1]). Es kristallisirt in Nadeln aus der alcoholischen Lösung, zeigt den Schmelzpunkt 104°, ist leicht in Wasser löslich, wird von siedender wässriger Kalilauge nicht angegriffen und lässt sich selbst nach einstündigem Kochen mit wässrigem Alkali quantitativ wiedergewinnen. Mehrstündiges Erhitzen mit Natriumalkoholat zersetzt es dagegen zum grössten Theile auch wird es durch Natriumamalgam in wässriger Lösung reducirt. Es ist in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Petroläther und Eisessig schwerer löslich. Am charakteristischsten ist sein Verhalten gegen Brom, mit welchem es in wässriger Lösung alsbald einen kristallinen Niederschlag eines in kaltem Wasser unlöslichen Dibromids bildet.

$$H_2C(SO_2C_2H_5)_2 + 2Br_2 = Br_2C(SO_2C_2H_5)_2 + 2HBr.$$

Ein Monobromid war selbst bei der Anwendung berechneter Mengen nicht darstellbar, da in diesem

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2811.

Falle sich die eine Hälfte des Disulfons als Dibromid ausschied, die andere unverändert in Lösung blieb.

Auch dieses Disulfon zeigt deutlich saure Eigenschaften. Hier können wie es scheint gleichzeitig zwei Wasserstoffatome durch Alkalimetalle substituirt werden. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf diese Metallverbindungen erhält man Disulfone, welche identisch sind mit den aus den einfachen Ketonen darstellbaren Disulfonen.

Das Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal) $(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ entsteht aus dem Diäthylsulfonmethan durch einstündiges Kochen einer wässrigen alkalischen Lösung des letzteren Disulfons mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Es schmilzt bei 125°—126° und erweist sich durch diesen Schmelzpunkt, durch sein Verhalten gegen Brom, seine Flüchtigkeit und durch die Analyse als identisch mit dem Sulfonal. Diese Synthese bietet ein Analogon zur der Entstehung des Sulfonals aus Aethylidendiäthylsulfon. Die Analyse lieferte die erforderten Werthe:

Berechnet für $(H_3C)_2C(SO_2C_2H_5)_2$:			Gefunden:
H_{16}	= 16	7,0%	6,98%
C_7	= 84	36,8%	37,05%
S_2	= 64	28,1%	28,14%
O_4	= 64	28,1%	
	228	100,0%	

Die Aethylirung des Diäthylsulfonmethans bietet wie die des oben beschriebenen Aethylidendisulfons weit grössern Schwierigkeiten als dessen Methylirung.

Eine stark alkalische Lösung des Diäthylsulfon-

methans wurde zwei Tage lang am Rückflusskühler mit Jodäthyl gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine geringe Masse eines kristallinen Körpers aus, der abfiltrirt und aus absolutem Alcohol umkristallisirt zwischen 86° und 88° zusammensinterte und sich durch die Analyse als nicht ganz reines

Diäthylsulfondiäthylmethan

$(H_5C_2)_2C(SO_2C_2H_5)_2$

erwies.

Berechnet für $H_2C(SO_2C_2H_5)_2$:	Berechnet für $(H_5C_2)_2C(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
C = 30%	42,1	39,3
H = 6%	7,8	7,5

Der grösste Theil des angewandten Diäthylsulfonmethans war gar nicht in Reaction gegangen und befand sich in der alkalischen von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrirten Lösung, aus welcher er durch Kohlensäure niedergeschlagen und wiedergewonnen werden konnte.

Halogensubstitutionsproducte des Diäthylsulfonmethans.

Das Diäthylsulfonmethan unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Halgene dadurch vom Aethylidendiäthylsulfon, dass erstens das erstere viel leichter halogenisirt wird wie das letztere und zweitens dadurch, dass das Methylenderirat zwei Halogenatome aufnimmt, während die Methenylverbindungen nur ein Wasserstoffatom gegen Halogen austauschen. Beiderlei Halogenderivate geben ihr Halogen, speciell Brom, leicht an kochende Alkalien ab.

Das Diäthylsulfondichlormethan

$Cl_2C(SO_2C_2H_0)_2$

entsteht beim Durchleiten von Chlor durch eine wässrige Lösung des Disulfons. Eine eintretende Trübung bezeichnet den Anfang der Reaction, zu deren Beendigung die mit Chlor übersättigte Lösung einige Stunden stehen bleibt, nach welcher Zeit sich das gebildete Dichlorid niedergeschlagen hat. Aus heissem Wasser umkristallisirt schiesst es in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°—99° an.

Eine Chlor- und Schwefelbestimmung ergab folgende Resultate:

Berechnet für $Cl_2C(SO_2H_5)_2$:	Gefunden:
Cl = 26,4	26,9
S = 23,8	23,9

Das Diäthylsulfondibrommethan

$Br_2C(SO_2C_2H_9)_2$

ist bereits von Baumann bei der Oxydation des Orthothioameisensäureäthylesters dadurch dargestellt[1]), dass eine wässrige Lösung des Disulfons mit Bromwasser versetzt wurde, wobei das Diäthylsulfondibrommethan quantitativ gefällt wird. In heissem Wasser ziemlich schwer löslich, kristallisirt es aus solchen Lösungen in langen, spiessigen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Gegen wässrige Alkalien verhält sich dieses Dibromid ebenso wie das Aethylidendiäthylsulfonbromid. Es werden zwar durch kochende Alkalien die beiden Bromatome mit Leichtigkeit aus dem Diäthylsulfondi

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2811.

brommethan abgespalten, aber der zu erwartende Alkohol

$$(HO)_2C(SO_2C_2H_5)_2$$

entsteht nicht, oder wird im Entstehen sofort unter Sauerstoffabgabe in das Diäthylsulfonmethan zersetzt, indem der frei werdende Sauerstoff in Ermangelung anderer oxydirbarer Körper einen Theil des Disulfons zerstört und zu Schwefelsäure verbrennt. Das resultirende Disulfon wurde durch seinen Schmelzpunkt 104° und den seines Dibromides, in welches es übergeführt wurde, 131° erkannt.

Quantitative Bestimmungen der entstehenden Schwefelsäure einerseits und des regenerirten Disulfons andererseits ergaben, dass auch in diesem Falle die Mengen der auftretenden Schwefelsäure nicht ganz von der Concentration der Lösungen und der Dauer der Einwirkung unabhängig waren, ferner dass, wie es ja bei der Abspaltung zweier Bromatome zu erwarten war, die Mengen der entstehenden Schwefelsäure etwas grösser waren, als die bei der gleichen Reaction mit dem Aethylidendiäthylsulfonbromid entstehenden. Immerhin entfernten sich auch hier die Quantitäten des bis zu Schwefelsäure oxydirten Diäthylsulfonbromides nicht viel von einem Viertel der angewandten Substanz 24,98%—28,38%. Der Abspaltung zweier Bromatone entsprechend wurde auch weniger Disulfon zurückgebildet — 42,77% — als beim Aethylidendiäthylsulfonbromid. Eine Addition endlich der Procentzahlen des regenerirten Disulfonbromids zu den Zahlen, welche sich aus der gebildeten Schwefelsäure berechnen, ergiebt zum Schluss, dass auch hier Sulfosäuren gebildet sein mussten.

Ebenso wie wässrige Natronlauge wirkte auch Natriumalcoholat in absolutem Alkohol gelöst auf das Dibromid ein, nur mit dem Unterschiede, dass das überschüssige Natriumalkoholat das regenerirte Disulfon zum grössten Theile wieder zersetzte. In Folge dessen war die Menge des zurückgewonnenen Diäthylsulfondibrommethans eine sehr geringe. Auch feuchtes Silberoxyd spaltet Brom aus dem Dibromid ab, aber auch hier tritt eine Zersetzung bis zu Schwefelsäure ein. Trocknes Natriumacetat und Diäthylsulfondibrommethan in Eisessig gelöst wirken selbst bei stundenlangen Erhitzen nicht auf einander ein.

Jedoch nicht alle Versuche, welche mit dem Dibromid angestellt wurden, lieferten negative Resultate. Im Folgenden soll noch über eine Substitution, deren Durchführung gelang, berichtet werden.

Das Diäthylsulfondijodmethan

$J_2C(SO_2C_2H_5)_2$

entsteht, wenn man Diäthylsulfonmethan und Jodjodkaliumlösung einige Tage dem directen Sonnenlicht aussetzt. Das Reactionsproduct wird mit starker Natronlauge bis zur Entfärbung versetzt, der entstehende Niederschlag auf einem Filter gesammelt und andauernd mit Wasser gewaschen. In siedendem Wasser schwer löslich scheidet es sich beim Erkalten der Lösung in Nadeln aus, welche sich bei 170° bräunen und bei 176°-177° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für $J_2C(SO_2C_2H_5)_2$:	Gefunden:
J = 56,1%	55,97%
S = 14,16%	14,64%

Das Phenylmerkaptal des Formaldehyds

$H_2C(SC_6H_5)_2$

entsteht wie das homologe Aethylmerkaptal durch Kochen alcoholischer Lösungen von Methylenchlorid und Natriumphenylmerkaptid. Aus dem Reactionsproduct mit Wasser gefällt erweist es sich als ein braungelbes Oel, das im Wasser untersinkt und mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig ist. Die Oxydation dieses Productes verläuft langsamer als die Oxydationen der Aethylmerkaptale und wird zweckmässig durch Zusatz von Lösungsmitteln, wie Benzol oder Chloroform beschleunigt; ihr Endproduct ist:

Das Diphenylsulfonmethan

$H_2C(SO_2C_6H_5)_2$

welches aus dem Reactionsgemisch durch Schütteln mit Benzol gewonnen wird. Das Diphenylsulfonmethan ist äusserst wenig in siedendem Wasser löslich, besser in Benzol und heissem Alcohol. Aus letzterem Mittel kristallisirt es in Nadeln, die bei 118°-119° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für $H_2C(SO_2C_6H/)_2$:	Gefunden:
C = 52,7	52,3
H = 4,05	4,6

Obwohl in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich, löst sich dieses Disulfon in Kalilauge bei gelindem Erwärmen auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Dieser Körper zeigt einen sehr bemerkenswerthen Unterschied von dem früher beschriebenen Methylen-

disulfon, indem es nicht gelingt die beiden Wasserstoffatome durch Brom zu ersetzen, die sich bei dem Diäthylsulfonmethan so leicht durch Halogen substituiren lassen. Ich habe bei mehreren Versuchen überschüssiges Brom in Chloroformlösung auf dieses Disulfon einwirken lassen und dabei immer beobachtet, dass der grösste Theil des Disulfons von Brom nicht verändert wurde, dagegen ein kleiner Theil eine weitergehende Zersetzung erlitt, welche sich durch eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff andeutete.

Die Substitution der beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle lässt sich dagegen bei diesem Disulfon leichter bewirken als beim Diäthylsulfonmethan. Wegen der Unlöslichkeit der gebildeten Produkte in Alkalien lassen sich dieselben vom unveränderten Diphenylsulfonmethan leicht und bequem trennen.

Das Diphenylsulfondimethylmethan

$(H_3C)_2C(SO_2C_6H_5)_2$

entsteht beim Kochen des Diphenylsulfonmethans mit Jodmethyl und Natronlauge. Es ist unlöslich in Wasser und scheidet sich daher bei seiner Entstehung sofort aus. Abfiltrirt und aus siedendem Alcohol unkristallisirt zeigt dieses Disulfon den Schmelzpunkt 182° und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Berechnet für $(H_3C)^2C(SO_2C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C = 55,55%	56,1%
H = 4,9%	5,17%

Das Diphenylsulfondiäthylmethan

$(H_5C_2)_2C(SO_2C_6H_5)_2$

bildet sich gleich dem eben beschriebenen Producte

beim Kochen des Diphenylsulfonmethans mit Jodäthyl und Natronlauge. Nach Beendigung der Reaction wird das überschüssige Jodäthyl verjagt und die ausgeschiedene kristallinische Substanz abfiltrirt. Aus heissem Alcohol, in dem dieselbe sehr schwer löslich ist, umkristallisirt schmilzt sie bei 130-131° und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Berechnet für $(H_5C_2)_2C(SO_2C_6H_5)_2$:		Gefunden:	
$H_{20} = 20$	5,7%	5,5%	5,4%
$C_{17} = 204$	57,9%	56,2%	57,5%
$S_2 = 64$	18,2%	18,1%	
$O_4 = 64$	18,2%		
352	100,0%		

Versuche Trisulfone synthetisch darzustellen.

Im Laufe dieser Arbeit sind bereits zwei Versuche beschrieben worden, welche darauf abzielten, Trisulfone darzustellen.

Erstens wurde die Aethylidendiäthylsulfonbromid mit Natriummerkaptiden behandelt in der Absicht, daraus Körper von der Constitution:

$$H_3C{-}C^{(SO_2C_2H_5)}_{SR'}$$

zu erhalten, welche sich zu Trisulfonen hätten oxydiren lassen können, und zweitens wurde versucht mittelst Natronlauge aus Aethylidendiäthylsulfon und Benzolsulfonchlorid Chlorwasserstoff abzuspalten und so direct ein Trisulfon darzustellen. Beide Reactionen sind, wie

berichtet, fehl geschlagen, da die Reactionen wider Erwarten in anderem Sinne verliefen.

Ein zum gleichen Zwecke von Baumann angestellter Versuch[1]) hatte ein ähnliches Schicksal gehabt, indem bei der Oxydation des von Gabriel dargestellten Orthothioameisensäureesters[2]) ein Disulfon entstand und zwar das oben beschriebene und von mir aus dem dem Aethylmerkaptal des Formaldehyds dargestellte Diäthylsulfonmethan.

Die Entstehung dieses Oxydationsproductes veranlasste Baumann zu der Vermuthung, der von Gabriel aus Chloroform und Natriumäthylmerkaptid erhaltene Körper sei nicht der Orthothioameisensäureäthylester, sondern das Aethylmerkaptal des Formaldehyds. Eiu Vergleich der Eigenschaften des von mir hergestellten Merkaptales mit denen, welche Gabriel l. c. für seinen Orthothioameisensäureäthylester angegeben hatte, zeigte indessen, dass die beiden Körper nicht identisch sein konnten.

Um die beiden Körper besser mit einander vergleichen zu können, insbesondere um zu untersuchen, warum aus $HC(SC_2H_5)_3$ nur ein Disulfon und kein Trisulfon entsteht, um endlich dem Verbleib des dritten Merkaptanrestes bei der Oxydation eines Trithiosters zu Disulfon nachzuweisen, wurde Gabriel's Körper nach der l. c. gegebenen Vorschrift hergestellt.

Der Orthothioameisensäureäthyläther

$HC(SC_2H_5)_3$

entsteht bei mehrstündigem Kochen einer wässerigen

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. 19. 2811. [2]) Ber. d. d. ch. Ges. 10. 185.

Lösung von Natriumäthylmerkaptid mit überschüssigem Chloroform. Das Chloroform löst den entstandenen Ester und wird nach Beendigung der Reaction im Scheidetrichter geschieden und abdestillirt. Der Rückstand wird mit Dampf destillirt, wiederum im Scheidetrichter getrennt und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Bei der darauf folgenden Fraktionirung habe ich den zwischen 235-250° übergehenden gelblich gefärbten Antheil als den reichlichsten ausgeschieden und analysirt. Die gefundenen Werthe stimmen sowohl mit den für den Orthothioameisensäureäthylester berechneten — obwohl die Differenzen zwischen demselben und dem Merkaptol klein sind — als auch mit den früher von Gabriel gefundenen überein.

Berech.f. $H_2C(SC_2H_5)_2$:			Berech.f. $HC(SC_2H_5)_3$:		Gefund.:	Gabriel's Analyse
H =	12	8,8%	16	8,2%	8,6%	8,16%
C =	60	44,1%	84	42,9%	43,0%	43,14%
S =	64	47,1%	96	48,9%	48,7%	48,53%48,45%
	136	100,0%	196	100,0%		

Der innerhalb 15° übergegangene und durch die Analyse als rein erkannte Antheil wurde nach dem Vorgang von Baumann der Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure unterworfen. Hierbei entsteht das schon von Baumann beschriebene Diäthylsulfonmethan, dass durch seinen Schmelzpunkt 104°, und den seines leicht entstehenden Bromides 131° erkannt wird. Die durch Aether erschöpfte schwach saure Lösung wurde sodann neutralisirt und eingedampft und nunmehr konnten der Kristallmasse durch siedenden Alcohol grössere Massen äthylsulfosauren Kaliums entzogen wer-

den, die den Verbleib des dritten Merkaptanrestes genügend erklärten. Ein Vergleich der Menge des entstandenen sulfosauren Salzes und der des entstandenen Disulfons ergab, dass die Oxydation nicht nur sämmtliche dritten Merkaptanreste des Orthothioameisensäureäthylesters losgelöst, sondern auch einen Theil des letzteren ganz zerstört hatte.

Eine Oxydation der niedrigcr siedenden Antheile des öligen Reactionsproduktes aus Chloroform und Merkaptid ergab gleichfalls Disulfon, woraus geschlossen werden darf, dass neben dem Orthothioameisensäureester auch das bei 178°-181° siedende Merkaptal des Formaldehyds aus Chloroform und Merkaptid entsteht.

Angesichts des Ergebnisses, dass aus einem Methantrimerkaptid — und als solches kann man wohl den Orthothioameisensäureester benennen — ein schwefelhaltiges Radical bei der Oxydation abgespalten wurde und das Disulfon entstand, war es von Interesse zu untersuchen, wie sich andere Kohlenstoffpolymerkaptide der Oxydation gegenüber verhalten. Es handelte sich dabei um die Frage, ob immer nur ein Rest aus seiner Bindung losgelöst wird, oder ob die Oxydation nur Disulfone entstehen lässt.

Hierzu versprachen die von Claesson angestellten und veröffentlichten Untersuchungen über Merkaptan und Merkaptide[1]) ein willkommenes Material in den Körpern $C(SC_2H_5)_4$, $C_2(SC_2H_5)_6$ und $C_2(SC_2H_5)_4$ zu liefern. Aber schon bei den Untersuchungen über den erstgenannten der drei Körper stiess ieh auf höchst unerwartete Schwierigkeiten:

[1]) Journ. pr. Ch. (2) 15. 212.

Das Kohlenstofftetramerkaptid

$C(SC_2H_5)_4$

entsteht nach Claesson bei der Vereinigung von »Vierfach Chlorkohlenstoff« mit Natriummerkaptid in absolut alkoholischer Lösung nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 4NaSC_2H_5 = 4NaCl + C(SC_2H_5)_4.$$

Die sofort eintretende Reaction, die sich durch Erwärmung der Lösung anzeigt, wird durch gelindes Erhitzen beendigt, dann der Alcohol verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Die zuerst und zuletzt überdestillirenden Antheile beseitigte Claesson und analysirte das Uebrige. Die gefundenen Werthe stimmen auf den Körper $C(SC_2H_5)_4$ genau. Bei dieser Beschreibung befindet sich noch die Bemerkung, die Hauptmenge des resultirenden Oeles sei Aethyldisulfid. Eine Siedepunktsangabe für das Tetramerkaptid fehlt, weil nach Claesson das Tetramerkaptid weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Drucke unzersetzt destillirt werden kann. Wollte man indessen die Frage nach der Abspaltung der Merkaptanreste entscheiden, so musste man einen reinen, wenigstens von Bisufid freien Körper haben, da das letztere Product bei der Oxydation Sulfosäuren ergiebt, welche ja auch bei etwaigen Spaltungen im Molekül des Tetramerkaptids entstehen mussten und als Mittel zur Erkennung solcher Spaltungen dienen sollten.

Daher wurde das gelblich gefärbte Oel, nachdem es mit Wasserdampf übergetrieben, gesammelt und getrocknet war, dennoch der direkten Destillation unterworfen, lieferte aber hierbei kein Tetramerkaptid. Neben geringen kohligen Rückständen im Siedekolben resultire

ein öliges Destillat, welches in 3 Antheilen aufgefangen wurde 1) bis 160°, hierin musste das Bisulfid enthalten sein, 2) 160°-200°, hierin befand sich das etwa gebildete Merkaptal, 3) 200°-256°, worin der etwa entstandene Orthothioameisensäureester enthalten sein musste. Ein höher siedender Antheil, in dem das Tetramerkaptid hätte enthalten sein können, war nicht vorhanden.

Die zuletzt zwischen 200° und 256° übergegangenen Antheile wurden der Analyse unterworfen und lieferten auch, wie ich voraussetzte, die für den Orthothioameisensäureäthylester berechneten Werthe:

Berech. für $HC(SC_2H_5)_3$:		Gefunden:	Berech. für $C(SC_2H_5)_4$:	
H = 16	8,2%	8,2%	7,8%	20 = H
C = 84	42,9%	43,3%	42,2%	108 = C
S = 96	48,9%	48,7%	50,0%	128 = S
196	100,0%		100,0%	256

Die Oxydation der Destillationsantheile ergab in allen Fällen Aethylsulfosäure und Diäthylsulfonmethan und zwar mit dem Unterschiede, dass aus den höher siedenden Antheilen etwas mehr Disulfon, und aus dem niedrigst siedenden Antheil sehr wenig Disulfon und sehr viel Sulfosäure entstand. Etwas verunreinigtes Merkaptal geht schon bei 160° über.

Hiernach war Claesson's Kohlenstofftetramerkaptid, weil in einem reinen d. i. Bisulfid-freien Zustande nicht erhältlich, zur Entscheidung der oben angeregten Frage nicht brauchbar. Vorläufige Versuche zeigten, dass auch bei der Synthese der Körper $C_2(SC_2H_5)_6$ und $C_2(SC_2H_5)_4$ aus Chlorkohlenstoffen und Natriummerkaptid hauptsächlich Aethyldisulfid resultirte, also auch

hier reine Substanzen nicht zu erhalten waren. Aus diesem Grunde habe ich auf die weitere Verfolgung dieser Frage vorläufig verzichtet.

Nach dem Verlauf der bisher angestellten Versuche erschien es fast als eine Unmöglichkeit Trisulfone darzustellen, insbesondere da auch Otto durch Einwirkung trihalogenisirter Kohlenwasserstoffe auf sulfinsaure Salze nicht zu dieser Körperklasse gelangen konnte, vielmehr konstatiren musste, dass bei den dreifach halogenisirten Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung sulfinsaurer Salze ähnliche Reductionen stattfinden, wie er sie in früheren Untersuchungen auch bei den doppelt halogenisirten Kohlenwasserstoffen gefunden hatte.[1])

Endlich ergab sich ein Weg zur Darstellung der lang gesuchten Trisulfone bei einem Versuche von dem dieses Resultat nicht erwartet wurde. Obwohl die Versuche, das Brom des Aethylidendiäthylsulfonbromids mittelst Alkaliverbiudungen gegen Radicale auszutauschen sämmtlich fehlgeschlagen waren, obwohl ferner das Diäthylsulfondibrommethan durch seine Reaction mit Kalilauge ein ähnliches Verhalten documentirt hatte, wie das Aethylidendisulfonbromid, unterliess ich es dennoch nicht, auch bei dem Diäthylsulfondibrommethan zu versuchen, das Brom gegen Radicale auszutauschen. Unter anderen, schon oben beschriebenen Versuchen, wurde auch Natriumphenylmerkaptid (2 Mol.) mit dem Dibromid (1 Mol.) in wässriger Lösung erhitzt. Das Auftreten von grösseren Quantitäten Phenyldisulfid, welche sich unlöslich abschieden, erregte mein Erstaunen nicht, da ja bei der

[1]) Ber. 21. 1691 und 21. 652 u. 658.

Reaction zwischen Aethylidendiäthylsulfonbromid und Natriumphenylmerkaptid, das Phenyldisulfid gleichfalls das Product der durch das Bromid ausgeübten Oxydation war.

Das Phenyldisulfid wurde durch seinen Schmelzpunkt 60° und durch die Analyse identificirt.

Berechnet für $(C_6H_5S)_2$:	Gefunden:
S = 29,36%	29,34%

Erstaunt war ich dagegen als ich bei dem Suchen nach dem Reductionsproducte, welches durch die Oxydation des Phenylmercaptans zu Disulfid entstanden sein musste, in diesem Falle voraussichtlich des Diäthylsulfonmethan, ausser diesem Körper noch auf einen neuen stiess, der sich durch seine geringere Löslichkeit, seinen Schmelzpunkt und seine viel deutlicher sichtbaren sauren Eigenschaften von dem Diäthylsulfonmethan unterschied.

Der Umstand, dass der neue Körper saure Eigenschaften besass und dass er bromfrei war, erlaubte den Schluss, dass weder eine vollständige, noch eine partielle Substitution des Diäthylsulfondibrommethans stattgefunden hatte, dass also die Körper:

$$(H_5C_6S)_2\,C\,(SO_2C_2H_5)_2 \text{ oder } \begin{matrix} H_5C_6S \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2$$

nicht vorlagen. Es hatte vielmehr sowohl Substitution, wie auch Reduction des Diäthylsulfondibrommethans stattgefunden und die Reaction war nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$Br_2C(SO_2C_2H_5)_2 + 3NaSC_2H_5 = \begin{matrix} H_5C_6S \\ Na \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr + (SC_6H_5)_2$$

Die Analyse des neuen Körpers bewies, dass in der That:

Diäthylsulfonthiophenylmethan

$$HC\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\SC_6H_5\end{matrix}$$

vorlag. Es waren also nicht zwei Merkaptanreste in das Sulfonmolekül eingetreten, sondern nur einer. Statt der Substitution des zweiten Bromatomes durch einen Merkaptanrest, war eine Reduction eingetreten, wie sie bei den Reactionen mit Kalilauge und den Sulfonbromiden schon mehrmals beobachtet wurde.

Als beste Methode zur Darstellung des oben genannten Körpers erwies sich die folgende: Ein Molekül Diäthylsulfondibrommethan wird mit etwas mehr als ein Molekül Phenylmerkaptan und mehr als drei Molekülen Natronlauge am Rückflusskühler eine bis zwei Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaction lässt man erkalten und filtrirt dann die alkalische Lösung von den geringen Mengen ausgeschiedenen Phenyldisulfids ab. Beim Ansäuern ergiebt das Filtrat eine Trübung, die nach einigem Stehen kristallinisch erstarrt Die Kristalle werden auf einen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser zur Entfernung anhaftenden Diäthylsulfonmethans gewaschen. Aus absolutem Alcohol umkristallisirt erhält man den neuen Körper in Gestalt schöner glasglänzender Täfelchen, die bei 86° schmelzen. Die Analyse lieferte die für das Diäthylsulfonthiophenylmethan berechneten Werthe:

Berechnet für $HC\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\SC_6H_5\end{matrix}$			Gefunden:	
H_{16} =	16	5,2%	5,7%	5,2%
C_{11} =	132	42,9%	43,5%	42,7%
S_3 =	96	31,2%	31,21%	
O_4 =	64	20,7%		
	308	100,0%		

Das Diäthylsulfonthiophenylmethan ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser schwer löslich, löst sich dagegen vermöge seiner sauren Eigenschaften schon in kalter Natronlauge. Aus Karbonaten treibt es Kohlensäure aus, indem es sich löst. Durch Essigsäure wird es aus solchen Lösungen wieder gefällt. Charakteristisch für ein Thiophenolderivat ist erstens sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher es sich mit röthlicher, rasch braun werdender Farbe löst und zweitens das Verhalten beim Erhitzen im Rohre, wobei es Merkaptandämpfe ausgiebt.

Die Versuche, das Diäthylsulfonthiophenylmethan zu oxydiren, wurden in alkalischer Lösung vorgenommen, weil nur in dieser der Körper löslich ist. Als Oxydationsmittel diente Permanganat, welches im Verlaufe von 12 Stunden die Oxydation vollendete. Das alkalische Reactionsgemisch wurde mit Alcohol entfärbt und filtrirt. Das Filtrat ergab nach dem Ansäuern eine kristalline Fällung des erwarteten Methenyltrisulfons:

Das Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan

$$HC\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$$

Das Trisulfon löst sich in Alcohol schwerer als in Wasser und wird aus wässriger Lösung durch concentrirte Säuren ausgeschieden. Aus siedendem Alcohol kristallisirt es in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkte 165°-166°.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Berechnet für $HC\begin{matrix}(SO_2C_2H_5)_2\\SO_2C_6H_5\end{matrix}$:			Gefunden:
H_{16} =	16	4,7%	5,14%
C_{11} =	132	38,8%	38,88%
S_3 =	96	28,25%	28,62%
O_6 =	96	28,25%	
	340	100,00%	

Die sauern Eigenschaften der Disulfone sind bei diesem aus ihnen entstandenen Trisulfon noch vermehrt durch den Hinzutritt eines dritten stark negativen Radicals an den Methenylkohlenstoff. Die sauern Eigenschaften zeigen sich denn auch darin, dass die wässrige Lösung des Trisulfons Lacmuspapier röthet; das Trisulfon löst sich in Alkalien leicht und treibt die Kohlensäure aus Karbonaten schon in der Kälte aus. Aus den Lösungen in Alkalien wird das Trisulfon weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure gefällt. Stärkere Säuren bewirken die Abscheidung des freien Trisulfons sofort.

Es lässt sich erwarten, dass dieses Trisulfon und seine Homologen vermöge ihrer sauren Eigenschaften zahlreicher Substitutionen fähig sein werden. Daher werde ich die Untersuchungen über diese Körperklasse später fortsetzen.

Zusammenfassung der hauptsächlich gewonnenen Resultate.

1) Zwei oder drei an eine Methenyl- oder Methylen-Gruppe gebundenen Sulfonradicale ertheilen dem Methenyl- oder Methylen-Wasserstoff saure Eigenschaften. Daher besitzen die Disulfone und Trisulfone der allgemeinen Formeln: $H_2C(SO_2R')_2$, $\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2R')_2$ und $HC(SO_2R')_3$ eine Reactionsfähigkeit, die den aus den Merkaptolen gebildeten Disulfonen: $R''C(SO_2R')$ nicht zukommt.

2) In den Halogensubstitutionsproducten der Me-

thenyldisulfone: $\begin{matrix} R \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2R')_2$ wird bei der Einwirkung von Alkalien das Halogen nicht gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht, sondern es tritt unter partieller Zerstörung der Substanz Wasserstoff an die Stelle des Halogens. Dieselbe Reduction tritt ein, wenn man versucht, das Halogen durch Aethoxyl, Merkaptanreste, Rhodan, durch die Amidgruppe, oder durch den Rest der Essigsäure zu substituiren.

3) Die Halogensubstitutionsproducte der Methylendisulfone: $Br_2C(SO_2R')_2$ verhalten sich gegen Alkalien wie die vorhergehenden, lassen aber eines ihrer Halogenatome durch ein schwefelhaltiges Radical ersetzen, während das andere Halogenatom dabei wieder durch Wasserstoff substituirt wird. Durch diese Reaction entsteht ein Methenyldisulfonsulfid.

4) Bei der Oxydation des Methenyldisulfonsulfids $HC\begin{matrix}(SO_2R')_2 \\ SR\end{matrix}$ erhält man ein Trisulfon: $HC(SO_2R')_3$

5) Die Disulfone $\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(SO_2R')_2$ und $R''C(SO_2R')_2$ werden weder von Alkalien, noch von nascirendem Wasserstoff angegriffen. Dagegen werden die Disulfone von der allgemeinen Formel $H_2C(SO_2R')_2$ sowohl beim Erhitzen mit Natriumalcoholat, als auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam gespalten bezw. reducirt.

6) Der Orthothioameisensäureäthylester Gabriel's giebt bei der Oxydation kein Trisulfon, sondern nur ein Disulfon, indem der dritte Merkaptanrest abgespalten wird.

7) Natriummerkaptide wirken, indem sie selbst zu Disulfiden oxydirt werden, reducirend auf die Poly-

chloride der Kohlenwasserstoffe; deswegen entsteht statt eines, immer eine ganze Reihe von Merkaptiden der Kohlenwasserstoffe. Aehnlich wirken nach Otto sulfinsaure Salze auf die Chloride der Kohlenwasserstoffe.

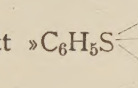
Vorliegende Arbeit wurde zu Freiburg im Breisgau im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät auf Anregung und unter der Leitung des Hrn. Professor Dr. *E. Baumann* ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle diesem meinen hochverehrten Lehrer für die mir durch Rath und That gewordenen Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

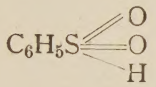
Emil Fromm.

Freiburg im Breisgau, Sommer-Semester 1888.

Berichtigung.

Seite 13 Zeile 8 v. u. statt »$H_3C-CH(SO_2C_2H_5)$« lies
$H_3C—CH(SO_2C_2H_5)_2$.

Seite 16 Zeile 2 v. u. statt »  lies



Seite 24 Zeile 8 v. o. statt $H_3C—H_2—HC(SO_3Na)_2$
lies $H_3C—H_2C—HC(SO_3Na)_2$

Seite 27 Zeile 2 v. o. statt $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$ lies
$C_6H_5CH(SC_2H_5)_2$

Seite 29 Zeile 3 v. o. statt $H_2C(SO_2H_5)_2$ lies
$H_2C(SC_2H_5)_2$

Seite 33 Zeile 2 v. o. statt $Cl_2C(SO_2C_2H_0)_2$ lies
$Cl_2C(SO_2C_2H_5)_2$

» » » 12 v. u. statt $Br_2C(SO_2C_2H_9)_2$ lies
$Br_2C(SO_2C_2H_5)_2$

Seite 36 Zeile 9 v. u. statt $H_2C(SO_2C_6H/)_2$ lies
$H_2C(SO_2C_6H_5)_2$

Seite 37 Zeile 6 v. u. statt $(H_3C)^2C(SO_2C_6H_5)_2$ lies
$(H_3C)_2C(SO_2C_6H_5)_2$

Seite 39 Zeile 6 v. u. statt Trithiosters lies Trithioesters

Seite 45 Zeile 2 v. u. statt $+ 3NaSC_2H_5 =$ z. lesen
$+ 3NaSC_6H_5 =$